

Xử lý methylene blue bằng zeolite NaX với silica có nguồn gốc từ tro trấu

Trần Nguyễn Phương Lan^{1*}, Lý Kim Phụng¹, Lương Huỳnh Vũ Thanh¹,
Nguyễn Hồng Nam², Trần Thị Bích Quyên¹, Lê Phan Hưng³

¹Trường Đại học Cần Thơ, khu 2, đường 3/2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP Hồ Chí Minh, 1 Võ Văn Ngân, phường Linh Chiểu, quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 2/8/2021; ngày chuyển phản biện 4/8/2021; ngày nhận phản biện 27/8/2021; ngày chấp nhận đăng 31/8/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ methylene blue (MB) trong nước giả thải bằng zeolite NaX. Vật liệu zeolite được tổng hợp từ tro trấu (RHA) không thông qua tiền xử lý nhằm tận dụng nguồn phụ phẩm rẻ tiền và sẵn có tại Việt Nam. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như pH, nồng độ dung dịch MB, lượng chất hấp phụ và thời gian hấp phụ đã được khảo sát cụ thể. Bên cạnh đó, các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich, mô hình động học hấp phụ giả kiến bậc 1 và 2 cũng được nghiên cứu. Kết quả là vật liệu zeolite NaX có khả năng hấp phụ MB với dung lượng hấp phụ cực đại và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 16,67 mg/g và 87,03% ở pH 8, nồng độ MB là 15 mg/l, khối lượng vật liệu là 0,05 g và thời gian hấp phụ là 30 phút. Quá trình hấp phụ MB bằng zeolite NaX phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich và là quá trình hấp phụ vật lý tuân theo mô hình động học giả kiến bậc 2. Vật liệu zeolite NaX có thể được tái sử dụng 4 lần với độ giảm hiệu suất hấp phụ là 24,03%. Kết quả của nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng của zeolite NaX trong xử lý chất màu hữu cơ và là tiền đề cho các nghiên cứu về xử lý kim loại nặng hay các loại chất khí.

Từ khóa: hấp phụ, methylene blue, tro trấu, zeolite NaX.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, hệ quả của sự phát triển kinh tế là môi trường sống ngày càng bị ô nhiễm nghiêm trọng hơn, điển hình là ô nhiễm kim loại nặng, chất thải hữu cơ như thuốc nhuộm... Các loại thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến là methylene blue (MB), methylene orange, crystal violet, malachite green, congo red... là những nguồn chất thải gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường nước. Vì vậy, việc xử lý các loại thuốc nhuộm một cách hợp lý với giá thành rẻ là một vấn đề đáng quan tâm. Một số phương pháp xử lý phổ biến cho ngành công nghiệp sử dụng thuốc nhuộm có thể kể đến như kết tủa hóa học, oxy hóa bậc cao (Fenton), keo tụ, thẩm thấu ngược, hấp phụ. Trong đó phương pháp hấp phụ đã được sử dụng rộng rãi và cho thấy hiệu suất xử lý cao với giá thành hợp lý [1].

Hàng năm, lượng trấu thải ra từ quá trình xay xát lúa gạo ước tính khoảng 9 triệu tấn [2]. Đa số trấu được sử dụng như một loại nhiên liệu thay cho than và khí gas, từ đó tạo thành một loại phụ phẩm khác là RHA. Lượng RHA còn lại sau khi đốt chiếm khoảng 25% trọng lượng trấu ban đầu và gây ra ô nhiễm môi trường. Đây là nguồn nguyên liệu tiềm năng và rẻ tiền có khối lượng vô cùng lớn tại nước ta. RHA có thể được tận dụng làm phân bón, vật liệu xây dựng [3]. Tuy nhiên, phần lớn RHA vẫn được thải trực tiếp ra môi trường, gây lãng phí nguồn tài nguyên. Do đó, việc sử dụng RHA để tạo ra các vật liệu có giá trị sẽ góp phần bảo vệ môi trường. RHA đã được biết đến như là một nguồn nguyên liệu chứa phần lớn silica, cụ thể các nghiên cứu về sử dụng trấu hoặc RHA làm nguyên liệu để tổng hợp các vật liệu như silica, zeolite,

cordierite... [4-6], trong đó các nghiên cứu về tổng hợp zeolite từ RHA đã được nhiều nhà khoa học đặc biệt chú ý.

Zeolite là vật liệu vô cơ có cấu trúc vi xốp với kích thước đồng đều và đã được nghiên cứu rộng rãi. Cấu trúc của zeolite gồm mạng lưới liên kết của các tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$ và $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Các tứ diện này liên kết với nhau qua các cầu nối oxygen tạo nên một cấu trúc mở với các hốc trống [7], vì thế zeolite có nhiều ứng dụng như hấp phụ, trao đổi ion, chất xúc tác cho một số phản ứng. Một số nghiên cứu như hấp phụ thuốc nhuộm MB, crystal violet, khí CO_2 , kim loại nặng bằng zeolite NaA và NaX [8-11] đã được công bố. Trong các loại zeolite này, zeolite NaX thuộc họ FAU với kích thước lỗ rỗng lớn (khoảng 8 Å) [7], thể hiện hiệu quả tích cực trong hấp phụ thuốc màu hữu cơ, hấp phụ khí hay kim loại nặng. Zeolite NaX có thể được tổng hợp từ các nguồn hoá chất thương mại, các nguồn khoáng tự nhiên hoặc các loại phụ phẩm trong sản xuất công nghiệp và nông nghiệp như diatomite, cao lanh, tro bay, và RHA [5, 8, 12].

Qua quá trình lược khảo tài liệu, nhóm tác giả nhận thấy chưa có công trình nghiên cứu nào về xử lý thuốc nhuộm MB bằng zeolite NaX tổng hợp từ RHA được công bố ở Việt Nam. Tiếp nối kết quả nghiên cứu của P.L.T. Nguyen và cs (2021) [13], nghiên cứu này nhằm tìm ra điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý MB trong nước giả thải bằng zeolite NaX, với các yếu tố khảo sát như: pH, nồng độ dung dịch MB, lượng chất hấp phụ sử dụng, thời gian hấp phụ. Bản chất của quá trình hấp phụ và khả năng tái sử dụng của vật liệu NaX sau khi hấp phụ cũng được nhóm nghiên cứu đánh giá.

*Tác giả liên hệ: Email: tnplan@ctu.edu.vn

Removal of methylene blue using zeolite NaX with silica derived from rice husk ash

Nguyen Phuong Lan Tran^{1*}, Kim Phung Ly¹,
Huynh Vu Thanh Luong¹, Hong Nam Nguyen²,
Thi Bích Quyên Tran¹, Phan Hung Le³

¹Can Tho University,

Campus II, 3/2 Street, Xuan Khanh Ward, Ninh Kieu District, Can Tho City, Vietnam

²University of Science and Technology of Ha Noi, Vietnam Academy of Science and Technology,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Ho Chi Minh University of Technology and Education,

1 Vo Van Ngan Street, Linh Chiểu Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 2 August 2021; revised 27 August 2021; accepted 31 August 2021

Abstract:

This work investigates some parameters affecting the adsorption of methylene blue (MB) in synthesised wastewater using NaX. Zeolite has been synthesised from rice husk ash (RHA) without pretreatment to make use of cheap and readily available by-products in Vietnam. The parameters affecting the adsorption process such as pH, the concentration of MB, adsorbent dose, and contact time were specifically investigated. In addition, the adsorption isotherm models such as Langmuir, Freundlich, Dubinin - Radushkevich, pseudo-first-order kinetic, and pseudo-second-order kinetic were performed. The results showed that the maximum adsorption capacity and efficiency of NaX on MB were 16.67 mg/g and 87.03%, respectively, at pH 8, MB concentration of 15 mg/l, adsorbent dose of 0.05 g, and contact time of 30 min. The adsorption of MB by NaX has followed the Freundlich model and was physical adsorption fitted to pseudo-second-order kinetic. Zeolite NaX was reused four times with a decrease of adsorption yield by 24.03%. This study reveals the potential application of NaX on the removal of organic dyes and future researches on the removal of heavy metals or gases.

Keywords: adsorption, methylene blue, rice husk ash, zeolite NaX.

Classification number: 1.3

2. Phương pháp nghiên cứu

RHA được thu từ Công ty Cổ phần Nam Tiến (Khu công nghiệp Trà Nóc, TP Cần Thơ). Hóa chất sử dụng gồm lá nhôm 99% (Union Chemical Industry Company Ltd.), sodium hydroxide 96% (Xilong), hydrochloric acid 36-38% (Xilong), MB 98,5% (Xilong), potassium fluoride dihydrate 99% (Sigma Aldrich), disodium tetraborate decahydrate 99,5% (Merck), bromothymol blue (Merck). Các hoá chất có nguồn gốc thương mại và không cần tinh chế trước khi sử dụng.

2.1. Tổng hợp vật liệu NaX

Vật liệu NaX được tổng hợp từ RHA không nung theo điều kiện tối ưu của nghiên cứu P.L.T. Nguyen và cs (2021) [13]. Đầu tiên, RHA và dung dịch NaOH được khuấy ở 90°C trong 3 giờ với tỷ lệ rắn:lỏng phù hợp. Sau phản ứng, hỗn hợp được lọc rửa với nước cất và loại bỏ cặn rắn. Phần dung dịch thu được chủ yếu gồm Na_2SiO_3 . Sau đó, thêm từ từ dung dịch NaAlO_2 vào dung dịch trên ở 50°C và khuấy đồng nhất trong 2 giờ. Sau khi đồng nhất, hỗn hợp được gia nhiệt lên 90°C, giữ cố định nhiệt độ trong 4 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp được lọc, ly tâm và sấy để thu được bột zeolite NaX. Điều kiện phản ứng tổng hợp NaX: tỷ lệ mol $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=4$, tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=10$, thời gian phản ứng 4 giờ, nhiệt độ phản ứng 90°C và không gia nhiệt.

2.2. Hấp phụ MB của vật liệu NaX

Điện tích bề mặt và điểm đẳng điện của NaX được xác định bằng cách cho 25 ml dung dịch KCl 0,1 M vào cốc thủy tinh, điều chỉnh pH dung dịch từ 3 đến 12 bằng dung dịch NaOH 0,01 M và HCl 0,01 M. Cân 0,2 g zeolite NaX cho vào các cốc thủy tinh. pH của dung dịch được đo sau 24 giờ. Điện tích bề mặt tại các pH khác nhau và điểm đẳng điện của vật liệu được xác định bằng độ chênh lệch giữa pH trước và sau của dung dịch [14].

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX được khảo sát gồm: pH (4-12), khối lượng vật liệu (0,025-0,2 g), nồng độ dung dịch của MB (5-50 mg/l) và thời gian hấp phụ (15-120 phút). Khảo sát sự ảnh hưởng của pH được thực hiện bằng cách cho 30 ml dung dịch MB có nồng độ 20 mg/l vào bình tam giác 250 ml, sau đó điều chỉnh pH của dung dịch từ 4 đến 12 bằng NaOH 0,01 M hoặc HCl 0,01 M. Cho 0,05 g vật liệu zeolite NaX vào bình và lắc đều với tốc độ 100 v/ph ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Kết thúc thí nghiệm, vật liệu được tách ra khỏi dung dịch bằng cách ly tâm. Thực hiện tương tự đối với các yếu tố còn lại. Độ hấp thụ quang trong các mẫu dung dịch sau quá trình hấp phụ được xác định bằng phương pháp phân tích phổ hấp thụ phân tử (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis model V730 Jasco) [15].

Dung lượng hấp phụ (mg/g) và hiệu suất hấp phụ (%) được xác định theo công thức (1) và (2):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$H = \frac{C_0 - C_e}{C_0} (\%) \quad (2)$$

với C_0 (mg/l) là nồng độ ban đầu; C_e (mg/l) là nồng độ ở trạng thái cân bằng; V (l) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

2.3. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich được sử dụng để đánh giá kết quả của quá trình hấp phụ MB bằng zeolite NaX [16].

Động học hấp phụ là một bộ thông số quan trọng trong việc áp dụng các quá trình hấp phụ vào xử lý nước thải, dùng để dự đoán tốc độ tách chất ô nhiễm ra khỏi dung dịch. Vì thế, phương trình động học giả định bậc 1 và 2 dạng tuyến tính đã được sử dụng trong nghiên cứu này [17].

2.4. Khả năng tái sử dụng của zeolite NaX

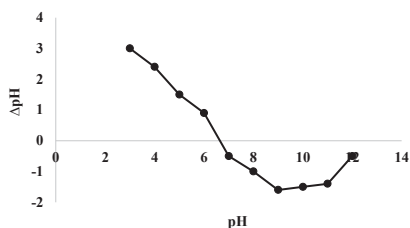
Vật liệu zeolite NaX được sử dụng cho quá trình hấp phụ MB theo các điều kiện tối ưu ở các khảo sát trên. Để khảo sát khả năng tái sử dụng, NaX được khuấy trong dung dịch NaOH 0,001 M trong 20 phút với tỷ lệ rắn:lỏng = 0,05:25 (g/ml) [18]. Sau đó, NaX được sấy đến khối lượng không đổi và tiếp tục được tái sử dụng cho lần hấp phụ MB tiếp theo. Sau khi tái sử dụng lần 1, vật liệu được giải hấp phụ và tái sử dụng lần 2. Các thí nghiệm tái sử dụng hấp phụ MB của zeolite NaX tiếp theo được thực hiện như đã mô tả.

3. Kết quả và bàn luận

Vật liệu zeolite NaX tổng hợp có diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng lần lượt là 388,41 m²/g và 12,37 Å. Ngoài ra, kết quả phân tích kích thước hạt của zeolite NaX cho thấy kích thước hạt chủ yếu nằm trong khoảng 0,3-0,7 µm và kích thước hạt trung bình tập trung ở khoảng 0,5 µm [13].

3.1. Xác định điện tích bề mặt và điểm đẳng điện của vật liệu

Điểm đẳng điện là một yếu tố quan trọng khi nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu, vì vậy việc xác định thông số này là rất cần thiết. Ở pH thấp (pH<3) vật liệu zeolite thường kềm bên, do đó khoảng khảo sát được chọn từ 3 đến 12 [14] (hình 1).

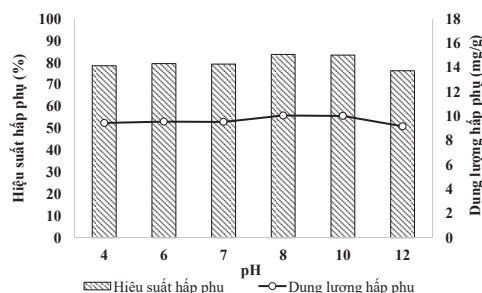


Hình 1. Điểm đẳng điện của zeolite NaX.

Từ hình 1 có thể xác định được điểm đẳng điện của vật liệu, tại pH 6,6 thì giá trị ΔpH=0. Vậy điểm đẳng điện (pHPZC) của vật liệu zeolite NaX là 6,6, tại đây bề mặt vật liệu không tích điện. Kết quả này cho thấy, ở môi trường pH<6,6 bề mặt vật liệu mang điện tích dương và ngược lại.

3.2. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu được thể hiện trong hình 2.

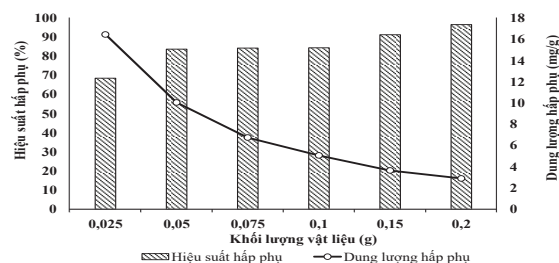


Hình 2. Sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX tại khối lượng vật liệu 0,05 g, nồng độ dung dịch 20 mg/l, thời gian hấp phụ 30 phút.

Khi thay đổi từ pH 4 đến 7 thì hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ hầu như không có sự chênh lệch lớn. Tuy nhiên, khi thay đổi pH từ 8 đến 10, hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ tăng và đạt cực đại tại 83,77% và 10,05 mg/g. Hiện tượng này là do trong môi trường acid (pH<7) các ion H⁺ sẽ cạnh tranh với các phân tử cation MB dẫn đến lực tương tác tĩnh điện giữa MB và bề mặt vật liệu giảm dần [14, 17], do đó hấp phụ MB tại các khoảng pH lớn hơn 7 sẽ tốt hơn. Tại các khoảng pH quá cao (pH 12), hiệu suất và dung lượng giảm (76,31% và 9,16 mg/g), có thể là do trong môi trường có nhiều ion OH⁻, có sự cạnh tranh cation MB giữa ion OH⁻ và zeolite khiến vật liệu hấp phụ bị giải hấp một phần [18]. Nhìn chung, zeolite NaX có khả năng hấp phụ dung dịch MB ở môi trường acid và kiềm với hiệu suất trên 75%. Đây là một ưu điểm của vật liệu do quá trình hấp phụ xử lý nước thải nhiễm thuốc nhuộm trong thực tế có thể ở nhiều khoảng pH khác nhau.

3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu được thể hiện ở hình 3.



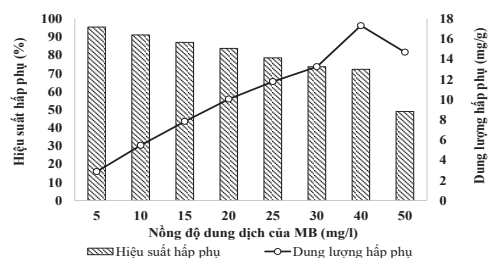
Hình 3. Sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX tại pH 8, nồng độ dung dịch 20 mg/l, thời gian hấp phụ 30 phút.

Từ kết quả có thể thấy rằng, hiệu suất hấp phụ tăng dần từ 68,58 đến 96,64% và dung lượng hấp phụ lại giảm (từ 16,46 đến 2,90 mg/g) khi tăng khối lượng chất hấp phụ từ 0,025 đến 0,2 g. Khi khối lượng chất hấp phụ ít (0,025 g), quá trình hấp phụ xảy ra với sự khuếch tán nhanh chóng của các phân tử MB lên bề mặt chất hấp phụ. Tuy nhiên, vì khối lượng vật liệu còn ít nên chưa thể hấp phụ đáng kể lượng MB có trong dung dịch, dẫn đến dung lượng hấp phụ cao nhưng hiệu suất lại thấp [15, 19].

Khi tăng khối lượng chất hấp phụ từ 0,05 đến 0,1 g, dung lượng hấp phụ lại giảm từ 10,05 đến 5,07 mg/g nhưng hiệu suất hấp phụ thay đổi không đáng kể vì quá trình hấp phụ dần đạt đến cân bằng. Hiệu suất tiếp tục tăng đến 96,64% khi khối lượng vật liệu là 0,2 g, nhưng dung lượng hấp phụ giảm còn 2,90 mg/g. Khi tăng khối lượng vật liệu, tâm hấp phụ được bổ sung thêm, dẫn đến hiệu suất hấp phụ tăng. T.S. Jamil và cs (2011) [8] đã kết luận rằng, hiệu suất xử lý MB của vật liệu zeolite tăng nhanh khi thay đổi khối lượng từ 0,1 đến 0,3 g. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu từ 0,3 đến 1 g thì hiệu suất hấp phụ không có sự thay đổi đáng kể [8]. Kết quả này cũng tương tự với các kết quả nghiên cứu đã công bố [15, 20]. Mặc dù dung lượng hấp phụ đạt cực đại khi sử dụng 0,025 g vật liệu nhưng hiệu suất chỉ đạt 68,58%. Do đó, để xử lý dung dịch MB đạt hiệu suất và dung lượng hấp phụ tối ưu, khối lượng vật liệu được chọn là 0,05 g.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX được trình bày ở hình 4.

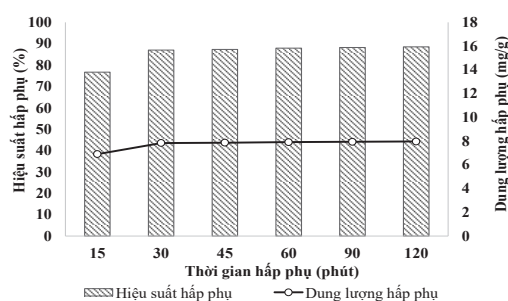


Hình 4. Sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX tại pH 8, khối lượng vật liệu 0,05 g, thời gian hấp phụ 30 phút.

Từ hình 4 có thể đánh giá được sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX. Khi tăng nồng độ dung dịch từ 5 đến 40 mg/l thì dung lượng hấp phụ tăng nhưng hiệu suất hấp phụ lại giảm. Tại các nồng độ từ 5 đến 30 mg/l, dung lượng hấp phụ tăng từ 2,86 đến 13,26 mg/g nhưng hiệu suất xử lý MB giảm 21,82% (từ 95,5 xuống 73,68%). Ở nồng độ thấp, các phân tử MB ít dẫn đến chúng dễ dàng bị hấp phụ bởi vật liệu zeolite, nên hiệu suất hấp phụ cao. Khi tăng nồng độ dung dịch, các phân tử MB tồn tại dày đặc hơn, đã lấp đầy các tâm hấp phụ và gây nên sự khó khuếch tán MB lên bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, các phân tử MB còn lại trong dung dịch có xu hướng cạnh tranh với các phân tử đã được hấp phụ nên hiệu suất hấp phụ giảm [15, 17, 21]. Do đó, nồng độ dung dịch là 15 mg/l đã được lựa chọn.

3.5. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ MB của zeolite NaX với pH 8, khối lượng vật liệu 0,05 g, nồng độ dung dịch 15 mg/l.

Kết quả hình 5 cho thấy, các phân tử MB được hấp phụ nhanh chóng lên bề mặt của vật liệu, hiệu suất và dung lượng hấp phụ lần lượt là 76,66% và 6,90 mg/g ở 15 phút đầu tiên. Khi tiếp tục kéo dài thời gian từ 30 đến 120 phút, hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ đạt trạng thái cân bằng ở 87,03% và 7,83 mg/l. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu zeolite là khá ngắn (khoảng 30 phút) do các phân tử MB được khuếch tán vào trong các lỗ rỗng của zeolite NaX, dẫn tới các tâm hấp phụ được lấp đầy. NaX sử dụng

có diện tích bề mặt riêng khá lớn (388,41 m²/g), giúp tăng khả năng khuếch tán và tiếp xúc của các phân tử MB đến bề mặt vật liệu so với các vật liệu cùng loại khác [8, 13]. T.S. Jamil và cs (2011) [8] đã sử dụng zeolite NaA và NaX để xử lý MB từ 5 đến 150 phút và cho thấy thời gian cân bằng hấp phụ tối ưu là 60 phút. Nhóm tác giả cũng khẳng định NaX có diện tích bề mặt riêng lớn hơn NaA nên hiệu quả xử lý MB của NaX tốt hơn.

3.6. Cân bằng hấp phụ - các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Dữ liệu của các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt như Langmuir, Freundlich và Dubinin - Radushkevich được tính toán dựa trên các kết quả thực nghiệm và được miêu tả ở bảng 1. Qua đó, có thể thấy được sự tương tác của các phân tử MB và bề mặt zeolite NaX tại thời điểm cân bằng ở nhiệt độ không đổi [16]. Từ phương trình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được $q_{\max}=16,67$ mg/g, $k_L=0,67$ l/mg, $R^2=0,9843$, trong khi các tham số của phương trình Freundlich là $k_F=5,69$ l/g, $n=2,28$ và $R^2=0,9936$. Hệ số hồi quy tuyến tính của cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2=0,9843$) và Freundlich ($R^2=0,9936$) đều khá cao (bảng 1).

Bảng 1. Các giá trị tham số của các phương trình đẳng nhiệt.

Các tham số	Langmuir	Freundlich	Dubinin - Radushkevich
k_L (l/mg)	0,67	-	-
$q_{\max}$ (mg/g)	16,67	-	-
R^2	0,9843	0,9936	0,7992
k_F (l/g)	-	5,69	-
n	-	2,28	-
β (mol ² /J ²)	-	-	0,075
E (kJ/mol)	-	-	2,58

Đồng thời, khi xem xét giá trị n được tính toán từ phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho thấy $n < 10$. Từ các kết quả trên, có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ MB của vật liệu zeolite NaX tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, trong đó mô hình Freundlich chiếm ưu thế do hệ số R^2 cao hơn. Nghiên cứu về quá trình hấp phụ MB của zeolite chỉ ra rằng bề mặt của zeolite được bao phủ không đồng nhất về mặt năng lượng, dẫn đến sự phân bố không đều của các phân tử MB tại các vị trí hấp phụ trên zeolite đã được trình bày ở những công bố trước đây [8, 22]. Từ mô hình đẳng nhiệt, có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX diễn ra hiệu quả. Ngoài ra, giá trị năng lượng E được tính từ mô hình Dubinin - Radushkevich là 2,58 kJ/mol (< 8 kJ/mol) cho thấy quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX phù hợp với quá trình hấp phụ vật lý. Một trong những yếu tố quan trọng giúp vật liệu zeolite NaX có thể hấp phụ vật lý thuận lợi đó là nhờ vào diện tích bề mặt riêng lớn và kích thước lỗ rỗng tương đối lớn, phù hợp với phân tử MB.

3.7. Động học hấp phụ

Bảng 2 biểu diễn phương trình động học giả định bậc 1 của quá trình hấp phụ với $R^2=0,7742$ và $q_e=0,953$ (mg/g). Hệ số hồi quy tuyến tính R^2 thấp và sự khác biệt giữa dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán so với dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm lớn cho thấy phương trình bậc 1 không phù hợp với quá trình xử lý MB của zeolite NaX. Bảng 2 cũng cho thấy phương trình giả

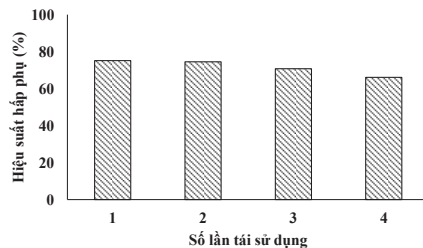
kiến bậc 2 có $R^2=0,9998$ và giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán rất gần so với giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng thực nghiệm. Vì vậy, phương trình động học bậc 2 phù hợp với quá trình hấp phụ MB của zeolite NaX. Hệ số góc của phương trình động học bậc 2 ($a=0,123$) tương đối nhỏ, cho thấy khả năng hấp phụ khá tốt của zeolite NaX. Khi hệ số góc càng nhỏ thì dung lượng hấp phụ của vật liệu càng cao. Đồng thời, hệ số tốc độ hấp phụ k_2 tỷ lệ nghịch với dung lượng hấp phụ, k_2 càng nhỏ dung lượng hấp phụ được trong thời gian t càng lớn, tốc độ hấp phụ nhanh. Điều này phù hợp với kết quả thí nghiệm khi $k_2=0,073$ thì $q_e=8,13$ mg/g.

Bảng 2. Các tham số của phương trình giả kiến bậc 1 và bậc 2.

	a	b	q_e tính toán (mg.g ⁻¹)	k_1 (phút ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)	R^2
Bậc 1	-0,042	-0,048	0,953	-0,042	-	0,7742
Bậc 2	0,123	0,207	8,130	-	0,073	0,9998

3.8. Khả năng tái sử dụng của zeolite NaX

Khả năng tái sử dụng của vật liệu được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Đồ thị thể hiện khả năng tái sử dụng của zeolite NaX.

Kết quả hình 6 cho thấy, hiệu suất xử lý MB của vật liệu sau quá trình giải hấp phụ nhìn chung vẫn khá cao (75,14-66,12% qua 4 lần tái sử dụng). Hiệu suất hấp phụ chỉ chênh lệch khoảng 0,7% ở lần 1 và lần 2. Khi so với hiệu suất hấp phụ ban đầu thì hiệu suất hấp phụ lần 2 giảm khoảng 13,65%. Hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 70,76-66,12% (lần 3 và lần 4) và được dự đoán sẽ tiếp tục giảm ở những lần tái sử dụng sau. Do đó, có thể thấy rằng vật liệu zeolite NaX có khả năng tái sử dụng sau quá trình hấp phụ MB, tuy nhiên hiệu quả cao chỉ ở lần 1 và 2. Khi tiếp tục tái sử dụng zeolite NaX thì hiệu suất hấp phụ sẽ giảm.

4. Kết luận

Vật liệu zeolite NaX tổng hợp từ nghiên cứu có khả năng hấp phụ hiệu quả MB trong nước giả thải với dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ lần lượt là 16,67 mg/g và 87,03%. Điểm đẳng điện của vật liệu ở pH 6,6 và quá trình hấp phụ MB của vật liệu cho thấy hiệu quả ở môi trường kiềm. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ MB là ở pH 8, nồng độ MB 15 mg/l, khối lượng vật liệu 0,05 g và thời gian hấp phụ 30 phút. Kết quả cũng cho thấy quá trình hấp phụ MB bằng zeolite NaX phù hợp với mô hình hấp phụ Freundlich và hấp phụ vật lý, cũng như phù hợp với phương trình động học bậc 2. Những kết quả trong nghiên cứu cho thấy tiềm năng của zeolite NaX trong hấp phụ các loại thuốc nhuộm, kim loại nặng và chất khí.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2020.64. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.A. Mohammed, A. Shitu, A. Ibrahim (2014), "Removal of methylene blue using low cost adsorbent: A review", *Res. J. Chem. Sci.*, **4**(1), pp.91-102.
- [2] D.N. Vinh, T.T. Ha, Q.H. Le, et al. (2020), "Grain yield and biomass potential of rice varieties and orientations of rice residues application", *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, **18**(8), pp.570-579 (in Vietnamese).
- [3] S.S. Hossain, L. Mathur, P.K. Roy (2018), "Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review", *J. Asian Ceram. Soc.*, **6**(4), pp.299-313, DOI: 10.1080/21870764.2018.1539210.
- [4] V. Shelke, S.S. Bhagade, S.A. Mandavane (2010), "Mesoporous silica from rice husk ash", *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **5**(2), pp.63-67, DOI: 10.9767/bcrec.5.2.793.63-67.
- [5] H. Katsuki, S. Komarneni (2009), "Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk", *J. Solid State Chem.*, **182**(7), pp.1749-1753, DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.022.
- [6] S. Sembiring, W. Simanjuntak, R. Situmeang, et al. (2016), "Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes", *Ceram. Int.*, **42**(7), pp.8431-8437, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.062.
- [7] Z. Qiang, X. Shen, M. Guo, et al. (2019), "A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **287**, pp.77-84, DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.062.
- [8] T.S. Jamil, H.H.A. Ghafar, H.S. Ibrahim, et al. (2011), "Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique", *Solid State Sci.*, **13**(10), pp.1844-1851, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.016.
- [9] S. Sivalingam, S. Sen (2019), "Efficient removal of textile dye using nanosized fly ash derived zeolite - X: Kinetics and process optimisation study", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **96**, pp.305-314, DOI: 10.1016/j.jtice.2018.10.032.
- [10] S. Krachumram, K.C. Chanapattarapol, N. Kamonsuthipajit (2021), "Synthesis and characterisation of NaX - type zeolites prepared by different silica and alumina sources and their CO₂ adsorption properties", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **310**, DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110632.
- [11] S.A. Jubouri, H. Adil, H.A. Laft, et al. (2019), "Effect of synthesis parameters on the formation 4A zeolite crystals: Characterization analysis and heavy metals uptake performance study for water treatment", *Desal. Water Treat.*, **165**, pp.290-300, DOI: 10.5004/dwt.2019.24566.
- [12] G. Yao, J. Lei, X. Zhang, et al. (2018), "One-step hydrothermal synthesis of zeolite X powder from natural low-grade diatomite", *Mater.*, **11**(6), pp.1-14, DOI: 10.3390/ma11060906.
- [13] P.L.T. Nguyen, K.P. Ly, L.H.V. Thanh, et al. (2021), "Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **123**, pp.338-345, DOI: 10.1016/j.jtice.2021.05.009.
- [14] X. Jin, M. Jiang, X. Shan, et al. (2008), "Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **328**(2), pp.243-247, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.08.066.
- [15] D.M.E. Mekki, F.A. Ibrahim, M.M. Selim (2016), "Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources", *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**(2), pp.1417-1422, DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.007.
- [16] M.A.A. Ghouti, D.A. Da'ana (2020), "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review", *J. Hazard. Mater.*, **393**, pp.122383, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [17] C. Li, H. Zhong, S. Wang, et al. (2015), "Removal of basic dye methylene blue from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue", *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, pp.344-352, DOI: 10.1016/j.jiec.2014.08.038.
- [18] H.B. Mahmud, B.S. Chia, N.B.A.A. Hamid (1997), *Rice Husk Ash-an Alternative Material in Producing High Strength Concrete*, Proceedings of International Conference on Engineering Materials, pp.275-284.
- [19] D.T.T. Le, N.V. Hung, N.N. Bich, et al. (2015), "Preparation of porous structure SiO₂ nanomaterial from rice husk ash to adsorb methylene blue in water", *Vietnam Journal of Chemistry*, **53**(4), pp.491-496, DOI: 10.15625/0866-7144.2015-00168 (in Vietnamese).
- [20] X.B. Li, J. Ye, Z. Liu, et al. (2018), "Microwave digestion and alkali fusion assisted hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash for enhanced adsorption of Cd(II) in aqueous solution", *J. Cent. South Univ.*, **25**(1), pp.9-20, DOI: 10.1007/s11771-018-3712-0.
- [21] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine (2013), "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite", *Appl. Clay Sci.*, **83-84**, pp.99-105, DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.015.
- [22] C.D.D. Sundari, S. Setiadji, R. Rohmatullah, et al. (2018), "Synthesis of zeolite L using rice husk ash silica for adsorption of methylene blue: Kinetic and adsorption isotherm", *MATEC Web of Conferences - EDP Sciences*, **197**, DOI: 10.1051/mateconf/201819705002.